

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 86111375.1

⑤ Int. Cl.: **C 07 D 401/06, A 01 N 43/40,**
A 01 N 43/50

⑱ Anmeldetag: 18.08.86

③① Priorität: 27.08.85 JP 186592/85

⑦① Anmelder: **NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.,**
No.4, 2-chome, Nihonbashi Honcho Chuo-ku,
Tokyo 103 (JP)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 04.03.87
Patentblatt 87/10

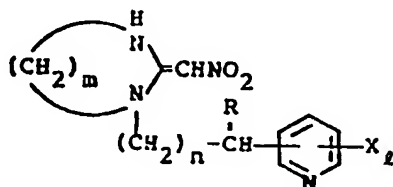
⑦② Erfinder: **Shiokawa, Kozo, 210-6, Shukugawara Tama-ku,**
Kawasaki-shi Kanagawa-ken (JP)
Erfinder: **Tsuboi, Shinichi, 3-26-1, Hirayama, Hino-shi**
Tokyo (JP)
Erfinder: **Kagabu, Shinzo, 432-131-105, Terada-machi,**
Hachioji-shi Tokyo (JP)
Erfinder: **Moriya, Koichi, 39-15, Namiki-cho, Hachioji-shi**
Tokyo (JP)
Erfinder: **Basner, Bernd, Dr., Hamberger Strasse 27d,**
D-5090 Leverkusen (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**

⑦④ Vertreter: **Schumacher, Günter, Dr. et al, c/o Bayer AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung,
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

⑤④ **Neue Nitromethylen-Derivate.**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft neue Nitromethylen-Derivate der Formel (I)



m 2, 3 oder 4 bezeichnet und
n 0 oder 1 bezeichnet,
sowie die Verwendung der neuen Verbindungen als Insek-
tizide.

EP 0 212 600 A2

in der

R ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe be-
zeichnet,

X eine Halogenoalkyl-, Halogenoalkoxy-, Halogenoal-
kylthio-, Halogenoalkylsulfanyl-, Halogenoalkylsulfonyl-, Ni-
tro-, Cyano-, Thiocyanato-, Halogenoalkenyl-, Halogenoal-
kyl-, Hydroxyl-, Alkoxy-carbonyl-, Amino-, Acyl-, Dialkyl-
amino-, Acylamino- oder Alkoxy-Gruppe bezeichnet,

/ 1, 2 oder 3 bezeichnet, mit der Massgabe, dass wenn
/ 1 ist, X nicht eine Alkoxy-Gruppe bezeichnet, und
wenn

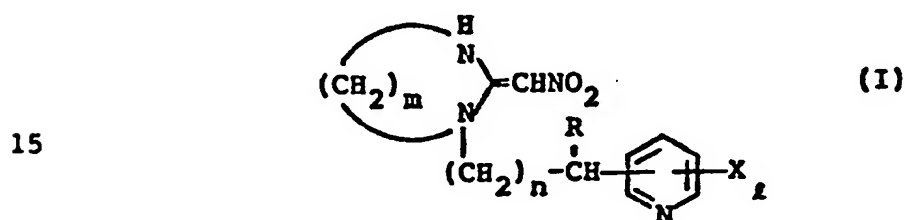
/ 2 oder 3 ist, nicht alle Substituenten X eine Alkoxy-
Gruppe bezeichnen,

Neue Nitromethylen-Derivate

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Nitromethylen-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Insektizide.

- 5 Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte Nitromethylen-Derivate insektizide Wirkung besitzen (siehe die DE-OS 25 14 402).

10 Nunmehr wurden neue Nitromethylen-Derivate der Formel (I)



gefunden, in der

- 20 R ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,
 X eine Halogenoalkyl-, Halogenoalkoxy-, Halogenoalkylthio-, Halogenoalkylsulfinyl-, Halogenoalkylsulfonyl-, Nitro-, Cyano-, Thiocyanato-, Halogeno-

alkenyl-, Halogenoalkinyl-, Hydroxyl-, Alkoxy-carbonyl-, Amino-, Acyl-, Dialkylamino-, Acylamino- oder Alkoxy-Gruppe bezeichnet,

ℓ 1, 2 oder 3 bezeichnet, mit der Maßgabe, daß

5 wenn ℓ 1 ist, X nicht eine Alkoxy-Gruppe bezeichnet, und

wenn ℓ 2 oder 3 ist, nicht alle Substituenten X eine Alkoxy-Gruppe bezeichnen,

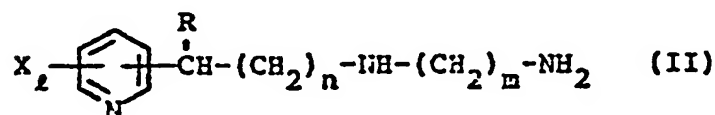
m 2, 3 oder 4 bezeichnet und

10 n 0 oder 1 bezeichnet.

Die Verbindungen der Formel (I) werden erhalten, wenn

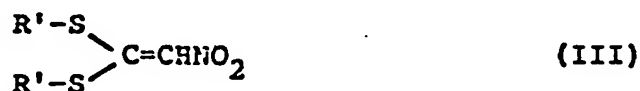
(a) die Verbindungen der Formel (II)

15



in der R, X, ℓ , m und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit den Verbindungen der Formel (III)

20



25

in der

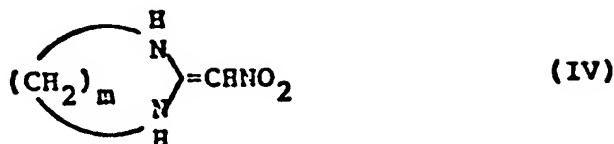
R' eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe bezeichnet oder die beiden Gruppe R' zusammengekommen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens zwei Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und zusammen mit den ihnen benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können,

30

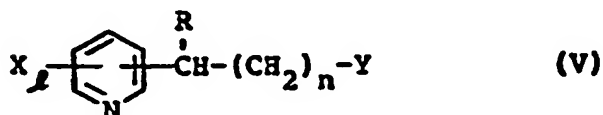
in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden,

oder

(b) die Verbindungen der Formel (IV)



in der m die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen hat, mit den Verbindungen der Formel (V)



in der

R, X, ℓ und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben und

Y ein Halogen-Atom oder eine Gruppe der Formel $-\text{OSO}_2\text{R}''$ bezeichnet, worin R'' für eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Aryl-Gruppe steht, in Gegenwart inerter Lösungsmittel, gegebenenfalls in Anwesenheit von Basen, umgesetzt werden.

Die neuen Nitromethylen-Derivate zeigen sehr starke insektizide Eigenschaften.

Überraschenderweise zeigen die Nitromethylen-Derivate gemäß der vorliegenden Erfindung eine wesentlich größere und sehr viel stärker herausragende insektizide Wirksamkeit als die nächstkommenden Verbindungen des oben genannten Standes der Technik.

Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Nitromethylen-Derivate auch eine bemerkenswerte insektizide Wirkung gegenüber Schadinsekten, insbesondere saugenden Insekten, wie sie typisch durch Insekten der Gattung Hemi-

ptera repräsentiert werden, etwa Blattläuse, Laternen-träger, Wanzen und Heuschrecken, die infolge einer Langzeit-Anwendung Resistenz gegen Insektizide vom Typ organischer Phosphate und Carbamate erworben haben.

5

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind bevorzugte Verbindungen diejenigen, in denen

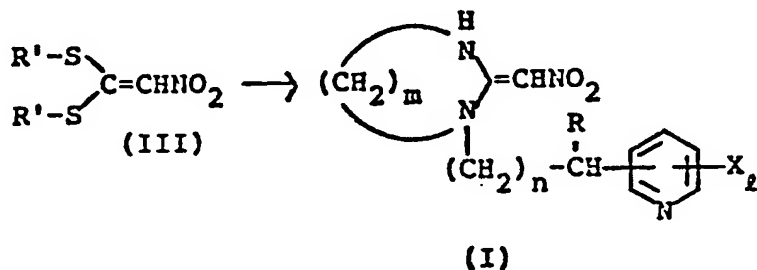
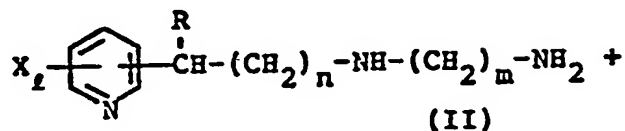
- R ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen ist,
- 10 X eine durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte C_1 - C_4 -Alkyl-Gruppe, eine durch Fluor und/oder Chlor substituierte C_1 - C_4 -Alkoxy-Gruppe, eine durch Fluor und/oder Chlor substituierte C_1 - C_4 -Alkylthio-Gruppe, eine durch Fluor und/oder Chlor
- 15 substituierte C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl-Gruppe, eine durch Fluor und/oder Chlor substituierte C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl-Gruppe, eine Nitro-Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine Thiocyanato-Gruppe, eine durch Fluor und/oder Chlor substituierte C_2 - C_3 -Alkenyl-
- 20 Gruppe, eine durch Fluor und/oder Chlor substituierte C_2 - C_3 -Alkinyl-Gruppe, eine Hydroxyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe mit C_1 - C_2 -Alkyl, eine Amino-Gruppe, eine Acetyl-Gruppe, eine Dialkyl-amino-Gruppe mit C_1 - C_2 -Alkyl, eine Acetamid-Gruppe
- 25 oder eine Methoxy-Gruppe ist,
- ℓ 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn ℓ 1 ist, X nicht eine Methoxy-Gruppe bezeichnet, und wenn ℓ 2 ist, nicht alle Substituenten X eine Methoxy-Gruppe bezeichnen,
- 30 m 2 oder 3 ist und
- n 0 ist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen, in denen

- R ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe ist,
 X eine durch Fluor substituierte C₁-C₂-Alkyl-Gruppe,
 5 eine durch Fluor substituierte C₁-C₂-Alkoxy-Gruppe, eine durch Fluor substituierte C₁-C₂-Alkylthio-Gruppe, eine durch Fluor substituierte C₁-C₂-Alkylsulfinyl-Gruppe, eine durch Fluor substituierte C₁-C₂-Alkylsulfonyl-Gruppe, eine Nitro-Gruppe,
 10 eine Cyano-Gruppe, eine Thiocyanato-Gruppe, eine durch Chlor substituierte Vinyl-Gruppe, eine durch Fluor substituierte Propargyl-Gruppe, eine Hydroxyl-Gruppe, eine Methoxycarbonyl-Gruppe, eine Amino-Gruppe, eine Acetyl-Gruppe, eine Dimethylamino-Gruppe oder eine Acetamid-Gruppe ist,
 15 *l* 1 oder 2 ist,
m 2 oder 3 ist und
n 0 ist.
- 20 Speziell erwähnt seien die folgenden Verbindungen:
 1-(2-Cyano-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,
 1-(2-Cyano-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
 25 1-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
 1-(2-Trifluoromethoxy-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,
 1-(2-Trifluoromethoxy-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
 30 1-(2-Trifluoromethylthio-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin und
 1-(2-Nitro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin.

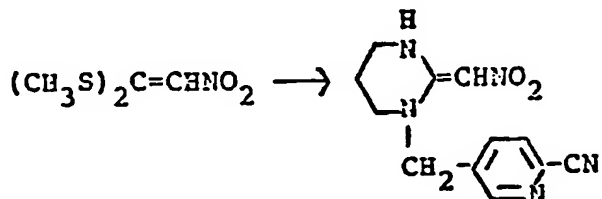
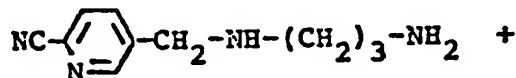
Die Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können beispielsweise mittels der folgenden allgemeinen Verfahren hergestellt werden.

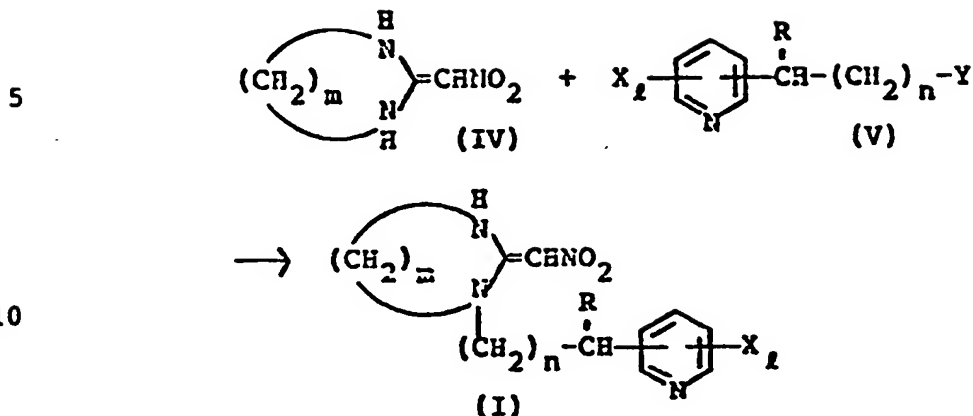
5 Verfahren a)



(In den Formeln haben R, X, ℓ , m, n und R' die oben angegebenen Bedeutungen).

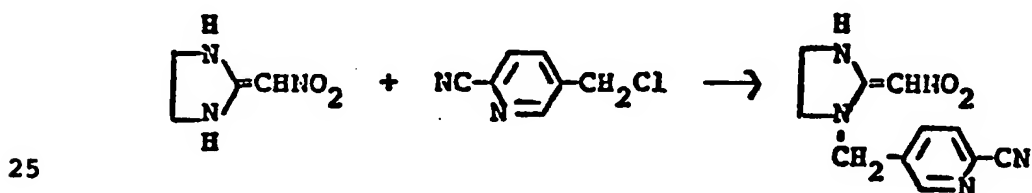
Wenn beispielsweise N-(2-Cyano-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin und 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen als Ausgangsstoffe in dem vorstehenden Verfahren eingesetzt werden, wird die Reaktion durch das folgende Schema dargestellt.



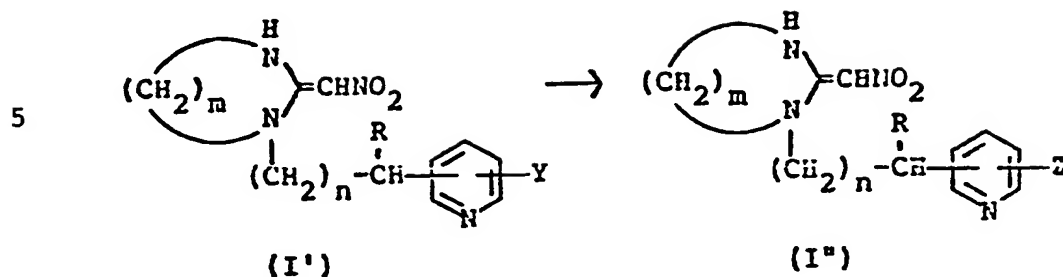
Verfahren b)

15 (In den Formeln haben R, X, ℓ , m, n und Y die oben angegebenen Bedeutungen).

Wenn 2-Nitromethylenimidazolidin und 2-Cyano-5-pyridylmethylchlorid als Ausgangsstoffe in dem Verfahren b) eingesetzt werden, wird die Reaktion durch das folgende Reaktionsschema dargestellt.

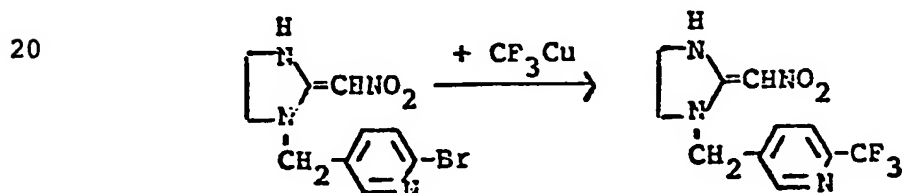


Die Verbindungen der Formel (I), in denen X eine Halogenoalkyl-Gruppe, eine Halogenoalkoxy-Gruppe oder eine Halogenoalkylthio-Gruppe ist und ℓ 1 ist, können mittels des Verfahrens c) zusätzlich zu den Verfahren a) und b) hergestellt werden.

Verfahren c)

10 (In den Formeln haben R, m und n die oben angegebenen Bedeutungen, Y bezeichnet ein Halogen-Atom und Z bezeichnet eine Halogenoalkyl-, Halogenoalkoxy- oder Halogenoalkylthio-Gruppe).

15 Wenn 1-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin mit Trifluoromethyl-kupfer in dem vorstehenden Verfahren umgesetzt wird, wird die Reaktion durch das folgende Schema veranschaulicht.



25 Die Verbindung der Formel (I') in Verfahren c) ist die in den JP-Patentanmeldungen 72 966/1984 und 132 943/1984 der Anmelderin der vorliegenden Anmeldung beschriebene Verbindung.

30 In dem Verfahren c) lassen sich die halogensubstituierten Verbindungen der Formel (I') durch Erhitzen mit, beispielsweise, Trifluoromethyl-kupfer, wie oben gezeigt wurde, in ein trifluormethylsubstituiertes

Produkt überführen (durch Anwenden der in der JP-OS 22 371/1979 und der auf Seite 989 der Pre-Prints of the 50th Spring Meeting of the Chemical Society of Japan beschriebenen Methoden).

5

Das Halogenoalkoxy- oder das Halogenoalkylthio-Substitutionsprodukt kann leicht durch Umsetzung der halogensubstituierten Verbindung (I') mit einem Halogenoalkoxid oder einem Halogenomercaptid hergestellt werden.

10

In dem Verfahren a) bezeichnen die Verbindungen der Formel (II) als Ausgangsstoffe Verbindungen, für die die vorstehend gegebenen Definitionen für R, X, ℓ , m und n gelten, und vorzugsweise sind die Bedeutungen von R, X, ℓ , m und n gleichlautend mit den oben als bevorzugt genannten Bedeutungen.

15

Die der Formel (II) entsprechenden Verbindungen waren vor dem Anmeldezeitpunkt der vorliegenden Anmeldung nicht bekannt. Zu speziellen Beispielen für dieselben zählen

20

N-(2-Fluoromethoxy-5-pyridylmethyl)-,

N-(2-Difluoromethoxy-5-pyridylmethyl)-,

N-(2-Trifluoromethoxy-5-pyridylmethyl)-,

25

N- ℓ -1-(2-Trifluoromethoxy-5-pyridyl)ethyl- ℓ -,

N- ℓ -2-(2-Fluoroethoxy)-5-pyridylmethyl- ℓ -,

N- ℓ -2-(2-Chloroethoxy)-5-pyridylmethyl- ℓ -,

N- ℓ -2-(2-Bromoethoxy)-5-pyridylmethyl- ℓ -,

N- ℓ -2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-5-pyridylmethyl- ℓ -,

30

N- ℓ -2-(1,1,2,2-Tetrafluoroethoxy)-5-pyridylmethyl- ℓ -,

N- ℓ -2-(1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propoxy)-5-pyridylmethyl- ℓ -,

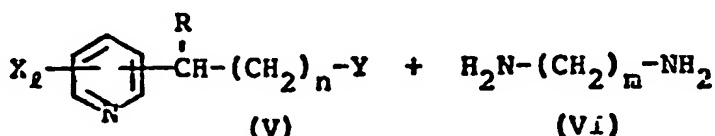
N-(2-Difluoromethylthio-5-pyridylmethyl)-,

N-(2-Trifluoromethylthio-5-pyridylmethyl)-,

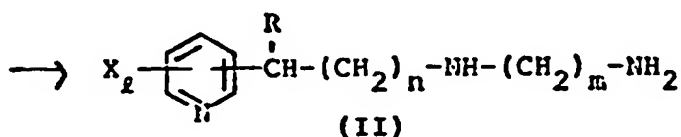
- $N\text{-}\overline{\text{2}}\text{-(2,2,2-Trifluoroethylthio)-5-pyridylmethyl}_7\text{-}$,
 $N\text{-(5-Trifluoromethylthio-2-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-}\overline{\text{2}}\text{-(2-Fluoroethylthio)-5-pyridylmethyl}_7\text{-}$,
 $N\text{-(2-Nitro-5-pyridylmethyl)-}$,
5 $N\text{-(3-Methoxy-2-nitro-6-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(2-Cyano-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(2-Thiocyanato-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-}\overline{\text{1}}\text{-(2-Cyano-5-pyridyl)ethyl}_7\text{-}$,
 $N\text{-(2-Hydroxy-5-pyridylmethyl)-}$,
10 $N\text{-(2-Methoxycarbonyl-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(5-Methoxycarbonyl-2-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(2-Ethoxycarbonyl-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-}\overline{\text{2}}\text{-(2,2-Dichlorovinyl)-5-pyridylmethyl}_7\text{-}$,
 $N\text{-}\overline{\text{2}}\text{-(3-Fluoropropargyl)-5-pyridylmethyl}_7\text{-}$,
15 $N\text{-(2-Amino-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(2-Dimethylamino-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(2-Acetyl-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(2-Acetamido-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(2-Trifluoromethylsulfonyl-5-pyridylmethyl)-}$,
20 $N\text{-(2-Trifluoromethylsulfinyl-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(2-Fluoromethyl-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(2-Difluoromethyl-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(2-Chlorodifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-}$,
25 $N\text{-}\overline{\text{1}}\text{-(2-Trifluoromethyl-5-pyridyl)ethyl}_7\text{-}$,
 $N\text{-(2-Bromodifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-(5-Trifluoromethyl-2-pyridylmethyl)-}$,
 $N\text{-}\overline{\text{2}}\text{-(2-Fluoroethyl)-5-pyridylmethyl}_7\text{-}$,
 $N\text{-}\overline{\text{2}}\text{-(2-Chloroethyl)-5-pyridylmethyl}_7\text{-}$,
30 $N\text{-}\overline{\text{2}}\text{-(2,2,2-Trifluoroethyl)-5-pyridylmethyl}_7\text{-}$,
 $N\text{-}\overline{\text{2}}\text{-(1,1,2,2-Tetrafluoroethyl)-5-pyridylmethyl}_7\text{-}$ und
 $N\text{-}\overline{\text{2}}\text{-(1,1,2,2,2-Pentafluoroethyl)-5-pyridylmethyl}_7\text{-}$
ethylendiamin und -trimethylendiamin.

Die oben beispielhaft aufgeführten Ethylendiamine und Trimethylendiamine der Formel (II) können mittels des folgenden Verfahrens hergestellt werden.

5 Verfahren α)



10



15 (In den Formeln haben R, X, ℓ , m, n und Y die oben angegebenen Bedeutungen).

Die Verbindungen der Formel (V) als Ausgangsstoffe in dem Verfahren α sind die gleichen wie die Ausgangsstoffe in dem Verfahren b), die im einzelnen hiernach noch beschrieben werden.

20

Die Verbindungen der Formel (VI) sind in der DE-OS 27 32 660 und der FR-PS 1 499 785 beschrieben. Ihre speziellen Beispiele sind Ethylendiamin und Trimethylendiamin (auch als 1,3-Diaminopropan bekannt).

25

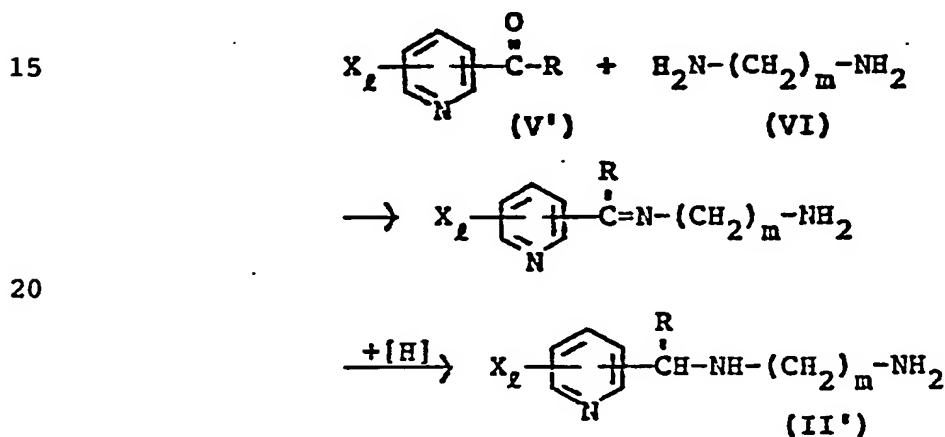
In der Praxis des Verfahrens α lassen sich die gewünschten Verbindungen der Formel (II) leicht dadurch erhalten, daß man die Reaktion in einem inerten Lösungsmittel durchführt, wie es beispielhaft für das Verfahren a) genannt ist, das im einzelnen hiernach noch beschrieben wird.

30

Das Verfahren α kann in einfacher Weise praktisch durchgeführt werden, indem eine überschüssige Stoffmenge, beispielsweise etwa 5 Mol, der Verbindung der allgemeinen Formel (VI) mit 1 Mol der Verbindung der allgemeinen Formel (V) bei einer Reaktionstemperatur von gewöhnlich 0°C bis 50°C umgesetzt wird.

Die Verbindungen der Formel (II), in denen n Null ist, können auch mittels des folgenden alternativen Verfahrens hergestellt werden.

Verfahren β)



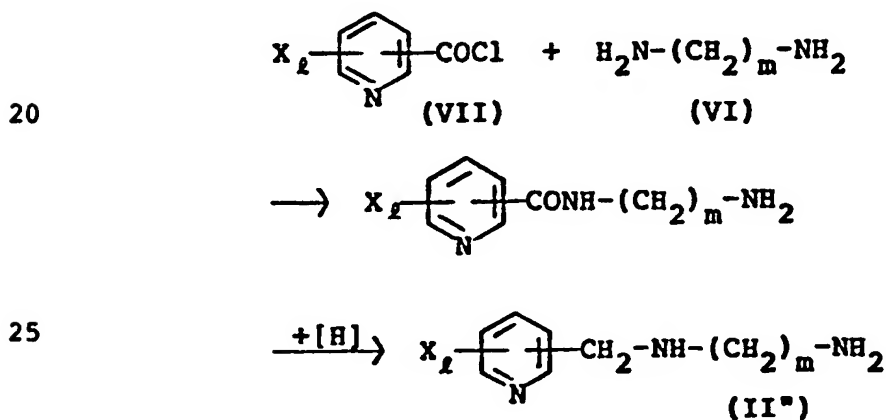
(In den Formeln haben X, R, ℓ und m die oben angegebenen Bedeutungen).

In dem Verfahren β) sind die meisten der Verbindungen der Formel (V') in der JP-Patentanmeldung 18 628/1985 der Anmelderin der vorliegenden Anmeldung beschrieben, und einige von ihnen sind in J. Med. Chem. 13, Seiten 1124-1130, beschrieben. Im allgemeinen können diese substituierten Pyridincarbaldehyde mittels der bekannten, in J. Org. Chem. 26, Seiten 4912-4914, beschriebenen Methode oder durch Ausnutzung der Reaktion der

Reduktion der entsprechenden Pyridincarbonensäuren oder ihrer Derivate zu Aldehyden (Org. Reaction, Vol. 8, Seiten 218-257) synthetisiert werden. Wie anhand des Reaktionsschemas gemäß dem Verfahren 8) gezeigt ist, können die Verbindungen der Formel (II') dadurch synthetisiert werden, daß der Pyridincarbaldehyd oder das Pyridinalkylketon der Formel (V') mit der Verbindung der Formel (VI) zu einem Imin umgesetzt wird und dieses mit einem Reduktionsmittel wie Natriumborhydrid (NaBH_4) umgesetzt wird.

Die Verbindungen der Formel (II), in denen R Wasserstoff ist und n Null ist, können auch mittels des folgenden alternativen Verfahrens hergestellt werden.

Verfahren Y)



(In den Formeln haben X , ℓ und m die oben angegebenen
30 Bedeutungen).

Wie oben schematisch dargestellt ist, kann die Verbindung der Formel (II") durch Reaktion des Pyridylcarbonylchlorids der Formel (VII) mit der Verbindung der

allgemeinen Formel (VI) unter Bildung eines Nicotinamids oder Picolinamids und Reaktion des letzteren mit einem Reduktionsmittel wie Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) synthetisiert werden.

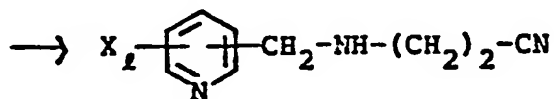
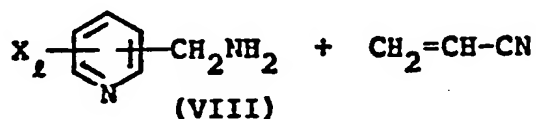
5

Die Verbindungen der Formel (II), in denen R Wasserstoff ist, n Null ist und m 3 ist, können auch mittels des folgenden alternativen Verfahrens hergestellt werden.

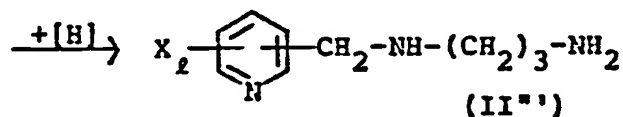
10

Verfahren δ)

15



20



25

(In den Formeln haben X und ℓ die oben angegebenen Bedeutungen).

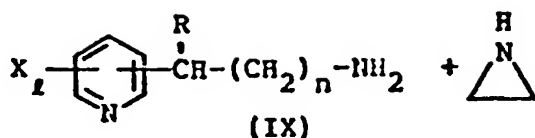
30

Wie oben schematisch dargestellt ist, können die Verbindung der Formel (II'') durch Additionsreaktion von Acrylnitril mit den Verbindungen der Formel (VIII) und Reduktion des Addukts in gleicher Weise wie in Verfahren β) synthetisiert werden.

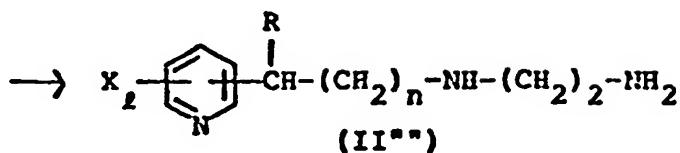
Die Verbindungen der Formel (II), in denen m 2 ist, können auch alternativ mittels des folgenden Verfahrens hergestellt werden.

Verfahren ε)

5



10



(In den Formeln haben R, X, ℓ und n die oben angegebenen Bedeutungen).

15

Wie oben schematisch dargestellt ist, können die Verbindung der Formel (II'') durch Reaktion des Pyridylalkylamins der Formel (IX) mit Ethylenimin synthetisiert werden.

20

Die Verbindungen der Formel (III) als Ausgangsstoffe in dem Verfahren a) sind bekannte Verbindungen, die beispielsweise in Chem. Ber. 100, Seiten 591-604, beschrieben sind. Zu speziellen Beispielen für dieselben zählen

25

1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen,
1-Nitro-2,2-bis(ethylthio)ethylen,
1-Nitro-2,2-bis(benzylthio)ethylen und
2-Nitromethylen-1,3-dithiolan.

30

Die Verbindungen der Formel (IV) als Ausgangsstoffe in dem Verfahren b) bedeuten Verbindungen, für die die vorstehend gegebene Definition für m gilt, und vorzugsweise sind die Bedeutungen von m gleichlautend mit den oben als bevorzugt genannten Bedeutungen.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind beispielsweise in Chem. Ber. 100, Seiten 591-604, beschrieben. Spezielle Beispielen für dieselben sind

- 2-Nitromethylenimidazolidin und
5 2-Nitromethylen-tetrahydropyrimidin.

Die Verbindungen der Formel (V) als Ausgangsstoffe in Verfahren b) bezeichnen Verbindungen, für die die vorstehend gegebenen Definitionen für R, X, ℓ , n und Y
10 gelten, und vorzugsweise sind die Bedeutungen von R, X, ℓ und n gleichlautend mit den oben als bevorzugt genannten Bedeutungen. Y bezeichnet ein Chlor- oder Brom-Atom.

15 Gemäß der vorliegenden Erfindung können die Verbindungen der Formel (V) als Ausgangsstoffe mittels eines bekannten Verfahrens hergestellt werden.

Zu speziellen Beispielen für die Verbindungen der Formel (V) zählen
20

- (2-Fluoromethoxy-5-pyridylmethyl-,
(2-Difluoromethoxy-5-pyridylmethyl-,
(2-Trifluoromethoxy-5-pyridylmethyl-,
1-(2-Trifluoromethoxy-5-pyridyl)ethyl-,
25 2-(2-Fluoroethoxy)-5-pyridylmethyl-,
2-(2-Chloroethoxy)-5-pyridylmethyl-,
2-(2-Bromoethoxy)-5-pyridylmethyl-,
2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-5-pyridylmethyl-,
2-(1,1,2,2-Tetrafluoroethoxy)-5-pyridylmethyl-,
30 2-(1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propoxy)-5-pyridylmethyl-,
2-Difluoromethylthio-5-pyridylmethyl-,
2-Trifluoromethylthio-5-pyridylmethyl-,
2-(2,2,2-Trifluoromethylthio)-5-pyridylmethyl-,

- 5-Trifluoromethylthio-2-pyridylmethyl-,
2-(2-Fluoroethylthio)-5-pyridylmethyl-,
2-Nitro-5-pyridylmethyl-,
3-Methoxy-2-nitro-6-pyridylmethyl-,
5 2-Cyano-5-pyridylmethyl-,
1-(2-Cyano-5-pyridyl)ethyl-,
1-(2-Thiocyanato-5-pyridyl)methyl-,
2-Hydroxy-5-pyridylmethyl-,
2-Methoxycarbonyl-5-pyridylmethyl-,
10 5-Methoxycarbonyl-2-pyridylmethyl-,
2-Ethoxycarbonyl-5-pyridylmethyl-,
2-(2,2-Dichlorovinyl)-5-pyridylmethyl-,
2-(3-Fluoropropargyl)-5-pyridylmethyl-,
2-Amino-5-pyridylmethyl-,
15 2-Dimethylamino-5-pyridylmethyl-,
2-Acetyl-5-pyridylmethyl-,
2-Acetamido-5-pyridylmethyl-,
2-Trifluoromethylsulfonyl-5-pyridylmethyl-,
2-Trifluoromethylsulfinyl-5-pyridylmethyl-,
20 2-Fluoromethyl-5-pyridylmethyl-,
2-Difluoromethyl-5-pyridylmethyl-,
2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl-,
2-Chlorodifluoromethyl-5-pyridylmethyl-,
1-(2-Trifluoromethyl-5-pyridyl)ethyl-,
25 2-Bromodifluoromethyl-5-pyridylmethyl-,
5-Trifluoromethyl-2-pyridylmethyl-,
2-(2-Fluoroethyl)-5-pyridylmethyl-,
2-(2-Chloroethyl)-5-pyridylmethyl-,
2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-5-pyridylmethyl-,
30 2-(1,1,2,2-Tetrafluoroethyl)-5-pyridylmethyl- und
2-(1,1,2,2,2-Pentafluoroethyl)-5-pyridylmethyl-
chlorid oder bromid.

- Die hiervor beispielhaft aufgeführten Chloride lassen sich in einfacher Weise nach einer gebräuchlichen Methode der Chlorierung des entsprechenden Alkohols, beispielsweise mit Thionylchlorid, synthetisieren. Die
- 5 Halogenide lassen sich auch synthetisieren durch Halogenierung der seitenständigen Methyl-Gruppe mit Hilfe eines Halogenierungsmittels wie N-Bromsuccinimid oder N-Chlor succinimid.
- 10 Einige trifluoromethyl- oder trifluoromethoxy-substituierte Pyridylmethylalkohole sind in J. Med. Chem. 13, Seiten 1124-1130, beschrieben. 5-Trifluoromethyl-2-pyridylmethylalkohol kann nach dieser Synthesetechnik
- 15 dadurch hergestellt werden, daß 2-Methyl-5-trifluoromethylpyridin, das durch Umsetzung von 6-Methylnicotinsäure mit Flußsäure oder Schwefeltetrafluorid erhalten wurde, in ein N-Oxid überführt und das N-Oxid einer Umlagerungsreaktion unterworfen wird.
- 20 Diese Reaktion läßt sich auch anwenden auf die Synthese von 5-Methyl-2-trifluoromethylpyridin aus 5-Methylpicolinsäure. Das neue 2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethylbromid (oder -chlorid) als gewünschtes Ausgangsmaterial kann durch Behandeln des oben genannten 5-
- 25 Methyl-2-trifluoromethylpyridins mit N-Bromosuccinimid oder N-Chlorosuccinimid zur Monohalogenierung der Methyl-Gruppe in der 5-Position synthetisiert werden.
- 30 2-Trifluoromethoxy-5-pyridylmethylbromid (oder -chlorid) kann in gleicher Weise durch Reaktion von 5-Methyl-2-trifluoromethoxypyridin, das aus 2-Hydroxy-5-methylpyridin erhalten wurde, mit N-Bromosuccinimid oder N-Chlorosuccinimid gewonnen werden.

Da Halogen in der ortho-Stellung des Pyridin-Rings aktiv ist, kann eine 6-Halogenoalkoxy-nicotinsäure beispielsweise dadurch synthetisiert werden, daß 6-Chloronicotinsäure mit einem Überschuß an Natriumalkoxid umgesetzt wird. Die Reduktion des Produkts liefert den 2-Halogenoalkoxy-5-pyridylmethylalkohol als Ausgangsstoff.

Alternativ kann das halogenoalkylsubstituierte Pyridin direkt durch Kondensationsreaktion von Methylbutadien mit einem Halogenoalkannitril wie Trifluoroacetonitril synthetisiert werden. Beispielsweise läßt sich 5-Methyl-2-trifluoromethylpyridin erhalten aus Methylbutadien und Trifluoroacetonitril (durch Anwenden der in J. Amer. Chem. Soc. 78, Seiten 978-979, und J. Org. Chem. 29, Seiten 569-571, beschriebenen Methoden).

Im Hinblick auf halogenoalkylthiosubstituierte Pyridine kann das als Ausgangsstoffe dienende Pyridylmethylchlorid (oder -bromid) beispielsweise durch Reaktion von 5-Methylpyridin-2-thion (beschrieben in Synth. Commun. 11, Seiten 273-280) mit einem geeigneten Alkylierungsmittel in Gegenwart eines Alkali unter Bildung eines 2-Halogenoalkylthio-5-methylpyridins und Behandeln desselben mit N-Bromosuccinimid oder N-Chlorosuccinimid erhalten werden.

Nitropyridylmethylbromid kann aus einem Nitropicolin und N-Bromosuccinimid synthetisiert werden. Beispielsweise wird 2-Nitro-3-pyridylmethylbromid aus 3-Methyl-2-nitropyridin (J. Chem. Soc. 1966, Seiten 315-321) erhalten. Unter Ausnutzung dieser Reaktion lassen sich

ähnliche Pyridylmethylhalogenide synthetisieren. Im Hinblick auf cyanosubstituierte Pyridylalkylhalogenide wird beispielsweise 2-Cyano-5-hydroxymethylpyridin erhalten durch Reaktion von 3-Hydroxymethylpyridin-N-oxid mit Trimethylsilylcyanid (PCT Int. Anm. WO 8 301 446). Behandlung mit einem Halogenierungsmittel ergibt Pyridylmethylhalogenide (Gazz. Chim. Ital. 105, Seiten 1001-1009).

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens a) können sämtliche inerten organischen Lösungsmittel als geeignete Verdünnungsmittel verwendet werden.

Beispiele für solche Verdünnungsmittel umfassen Wasser, aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe (die gegebenenfalls chloriert sein können) wie Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen und Chlorbenzol; Ether wie Diethylether, Methylethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran; Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol; Ester wie Ethylacetat und Amylaceat; Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid; Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; und Basen wie Pyridin.

Das vorstehende Verfahren kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, beispielsweise zwischen etwa -20°C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise zwischen etwa 0°C und etwa 100°C. Zweckmäßigerweise

wird die Reaktion unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

5 Bei der Durchführung des vorstehenden Verfahrens werden
1 mol der Verbindungen der Formel (II) und 1 bis etwa
1,2 mol, vorzugsweise 1 bis etwa 1,1 mol, der Verbindungen der Formel (III) beispielsweise in einem inerten
10 Lösungsmittel wie einem Alkohol (z.B. Methanol oder Ethanol) umgesetzt, bis die Bildung von Mercaptan beendet ist. Dies vermag die gewünschten neuen Verbindungen der Formel (I) zu liefern.

15 Geeignete Verdünnungsmittel bei der praktischen Durchführung des Verfahrens b) können sämtliche der inerten organischen Lösungsmittel sein, die oben beispielhaft für das Verfahren a) angegeben sind, wobei Wasser und Alkohole ausgenommen sind.

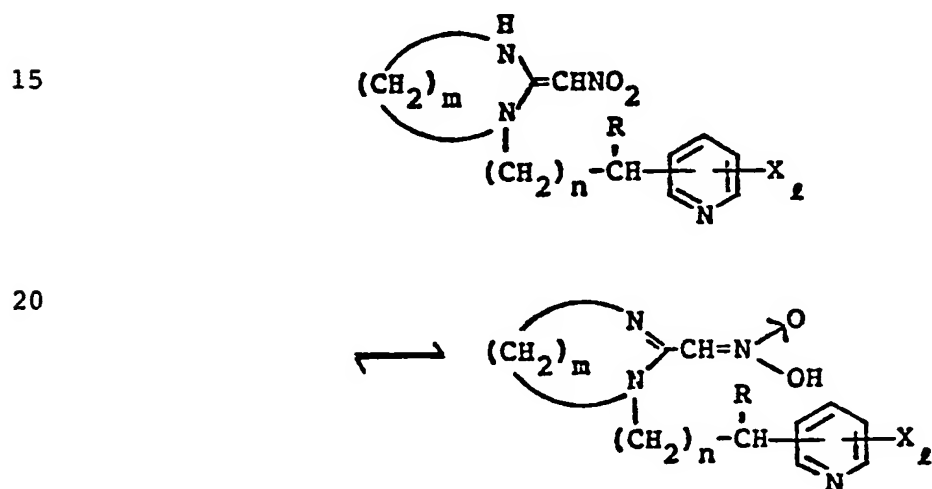
20 Weiterhin sind Hydride wie Natriumhydrid und Kaliumhydrid als Beispiele für die Basen zu nennen.

25 Das Verfahren b) kann in einem weiten Temperaturbereich, beispielsweise bei einer Temperatur zwischen etwa 0°C und etwa 100°C, vorzugsweise zwischen etwa 10°C und etwa 50°C, durchgeführt werden. Die Reaktion wird vorzugsweise unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann sie auch unter Bedingungen erhöhten oder verminderten Drucks durchgeführt werden.

30 Bei der praktischen Durchführung des vorstehenden Verfahrens lassen sich die gewünschten Verbindungen der Formel (I) dadurch erhalten, daß 1 mol der Verbindungen der Formel (IV) mit etwa 1 bis etwa 1,2 mol der Verbindungen der Formel (V) in Anwesenheit von etwa 1,1 bis

1,2 mol Natriumhydrid als Base in einem inerten Lösungsmittel wie Dimethylformamid umgesetzt wird. In dem Verfahren b) wird bevorzugt, daß die Verbindungen der Formel (IV) vorher durch Natriumhydrid in ein Natrium-
 5 Salz umgewandelt werden. Im Hinblick auf die Eigenschaften des Natriumhydrids wird zweckmäßigerweise eine solche Reaktion in einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

10 Die Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen auch Tautomere, wie sie durch die folgenden Formeln dargestellt sind.



Die Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können in Form von Salzen existieren. Beispiele für solche Salze umfassen anorganische Salze, Sulfonsäure-Salze, Salze organischer Säuren und Metall-
 30 Salze. Demgemäß ist der Begriff Nitromethylen-Derivate der Formel (I) so zu verstehen, daß er die Salze mit einschließt.

Die Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung zeigen starke insektizide Aktivität und

können aus diesem Grunde als Insektizide eingesetzt werden. Die durch die Formel (I) bezeichneten aktiven Verbindungen der vorliegenden Erfindung zeigen einen
5 genauen Bekämpfungseffekt gegen Schadinsekten, ohne
Phytotoxizität bei Kulturpflanzen zu verursachen.
Weiterhin können die Verbindungen der vorliegenden Erfindung zur Bekämpfung und Ausrottung eines weiten Bereichs von Schädlingen verwendet werden, darunter
10 saugende Insekten, beißende Insekten und andere Pflanzenparasiten, Schädlinge in Getreidevorräten und gesundheitsgefährdende Schädlinge.

Beispiele für die zu bekämpfenden Schädlinge sind im Folgenden angegeben.

15

Insekten der Ordnung Coleoptera

Callosobruchus chinensis,
Sitophilus zeamais,
Tribolium castaneum,
20 Epilachna vigintioctomaculata,
Agriotes fuscicollis,
Anomala rufocuprea,
Leptinotarsa decemlineata,
Diabrotica spp.,
25 Monochamus alternatus,
Lissorhoptus oryzophilus und
Lyctus brunneus;

Insekten der Ordnung Lepidoptera

30 Lymantria dispar,
Malacosoma neustria,
Pieris rapae,
Spodoptera litura,

- Mamestra brassicae,
Chilo suppressalis,
Pyrausta nubilalis,
Ephestia cautella,
5 Adoxophyes orana,
Carpocapsa pomonella,
Agrotis fucosa,
Galleria mellonella,
Plutella maculipennis und
10 Phyllocnistis citrella;

Insekten der Ordnung Hemiptera

- Nephotettix cincticeps,
Nilaparvata lugens,
15 Pseudococcus comstocki,
Unaspis yanonensis,
Myzus persicae,
Aphis pomi,
Aphis gossypii
20 Rhopalosiphum pseudobrassicae,
Stephanitis nashi,
Nazara spp.,
Cimex lectularius,
Trialeurodes vaporariorum und
25 Psylla spp.;

Insekten der Ordnung Orthoptera

- Blatella germanica,
Periplaneta americana,
30 Gryllotalpa africana und
Locusta migratoria migratorioides;

Insekten der Ordnung Isoptera

Deucotermes speratus und
Coptotermes formosanus;

5 Insekten der Ordnung Diptera

Musca domestica,
Aedes aegypti,
Hylemia platura
Culex pipiens,
10 Anopheles sinensis und
Culex tritaeniorhynchus.

Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Ver-
bindungen gemäß der vorliegenden Erfindung gegenüber
15 verschiedenen schädlichen Tierparasiten (inneren und
äußeren Parasiten) wie Zecken, Insekten und Würmern
wirksam.

Spezielle Beispiele für solche Tierparasiten sind In-
20 sekten wie

Gastrophilus spp.,
Stomoxys spp.,
Trichodectes spp.,
Rhodnius spp. und
25 Ctenocephalides canis.

In der vorliegenden Erfindung werden Substanzen mit
pestizider Aktivität gegen sämtliche dieser Schädlinge
gelegentlich als Insektizide bezeichnet.

30 Die aktiven Verbindungen können in gebräuchliche For-
mulierungen überführt werden, etwa Lösungen, Emulsio-
nen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulat,

- Aerosol, mit der aktiven Verbindung imprägnierte natürliche oder synthetische Stoffe, sehr feine Kapseln in polymeren Substanzen, Überzugsmassen zur Verwendung auf Saatgut (Beizmittel) sowie Formulierungen für den
- 5 Einsatz mit Verbrennungseinrichtungen wie Räucherpatronen, Räucherdosens und Räucherschlangen sowie für die kalte Vernebelung und die warme Vernebelung nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren.
- 10 Diese Formulierungen können in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Vermischen der aktiven Verbindungen mit Streckmitteln, das heißt mit flüssigen oder verflüssigten gasförmigen oder festen Verdünnungsmitteln oder Trägern, gegebenenfalls unter
- 15 Verwendung grenzflächenaktiver Mittel, das heißt von Emulgatoren und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumbildenden Mitteln. Bei Verwendung von Wasser als Streckmittel können organische Lösungsmittel beispielsweise als Hilfslösungsmittel verwendet werden.
- 20 Als flüssige Lösungsmittel, Verdünnungsmittel oder Träger hauptsächlich geeignet sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte aromatische oder chlorierte aliphatische
- 25 Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chloroethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, beispielsweise Mineralöl-Fraktionen, Alkohole wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethyl-
- 30 keton, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie auch Wasser.

Unter verflüssigten gasförmigen Verdünnungsmitteln oder Trägern sind Flüssigkeiten zu verstehen, die bei normaler Temperatur und normalem Druck gasförmig wären, beispielsweise Aerosol-Treibmittel wie halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid.

Als feste Träger verwendbar sind gemahlene natürliche Minerale wie Kaoline, Tone, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und gemahlene synthetische Minerale wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silicate. Als feste Träger für Granulat können zerkleinerte und fraktionierte Natursteinmaterialien verwendet werden, etwa Calcit, Marmor, Bimsstein, Sepiolith und Dolomit sowie synthetisches Granulat aus anorganischen und organischen Mehlen und Granulat aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel.

Als emulgierende und/oder schaubildende Mittel können nicht-ionische und anionische Emulgatoren wie Polyoxyethylenfettsäureester, Polyoxyethylenfettalkoholether, beispielsweise Alkylarylpolyglycol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Albumin-Hydrolyseprodukte verwendet werden. Zu Dispergiermitteln zählen beispielsweise Ligninsulfit-Ablaugen und Methylcellulose.

Haftmittel wie Carboxymethylcellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulat oder Latices wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat können bei der Formulierung verwendet werden.

Es ist möglich, farbgebende Mittel, etwa anorganische Pigmente wie beispielsweise Eisenoxid, Titanoxid und Preußisch Blau und organische Farbstoffe wie Alizarin-Farbstoffe, Azo-Farbstoffe oder Metallphthalocyanin-Farbstoffe, sowie Spuren-Nährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Cobalt, Molybdän und Zink zu verwenden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% der aktiven Verbindung.

Die aktiven Verbindungen gemäß der Erfindung können in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit anderen aktiven Verbindungen vorliegen, etwa mit Insektiziden, Ködern, Sterilisationsmitteln, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren oder Herbiziden. Zu den Insektiziden gehören beispielsweise Phosphate, Carbamate, Carboxylate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe und von Mikroorganismen erzeugte Substanzen.

Die aktiven Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung können weiterhin in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit synergistischen Mitteln vorliegen. Synergistische Mittel sind Verbindungen, die die Wirkung der aktiven Verbindungen steigern, ohne daß es für das zugesetzte synergistische Mittel erforderlich ist, selbst aktiv zu sein.

Der Gehalt der aktiven Verbindung in den aus den im Handel erhältlichen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen kann innerhalb weiter Grenzen variieren.

Die Konzentration der aktiven Verbindung in den Anwendungsformen kann 0,0000001 bis 100 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-%.

- 5 Die Verbindungen werden in üblicher Weise in einer den Anwendungsformen angemessenen Form zur Anwendung gebracht.

- 10 Bei der Verwendung gegen Hygiene-Schädlinge und Schädlinge in Produkt-Vorräten zeichnen sich die aktiven Verbindungen durch eine hervorragende Rückstandswirkung auf Holz und Ton sowie eine gute Beständigkeit gegen Alkali auf gekalkten Unterlagen aus.

- 15 Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung im einzelnen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die vorliegende Erfindung nicht allein auf diese speziellen Beispiele beschränkt ist.

20 Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



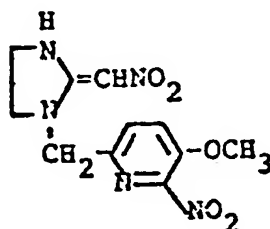
30 (Verbindung Nr. 1)

Eine Mischung aus N-(2-Cyano-5-pyridylmethyl)trimethylenediamin (1,9 g), 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (1,6 g) und Ethanol (30 ml) wurde unter Rühren 5 h zum

Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und mit Ethanol gewaschen, wonach blaßgelbes 1-(2-Cyano-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin (1,6 g) erhalten wurde; Schmp. 214-216°C.

Beispiel 2

10



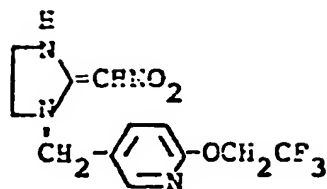
15

(Verbindung Nr. 2)

Nitromethylenimidazolidin (1,3 g) wurde in trockenem Dimethylformamid (15 ml) gelöst, und Natriumhydrid (0,26 g) wurde zugesetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet war. Anschließend wurde eine Lösung von 2,4 g 3-Methoxy-2-nitro-6-pyridylmethylbromid in 5 ml Dimethylformamid auf einmal zugegeben, und die Mischung wurde 15 min bei 60°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, in 50 ml Eiswasser gegossen und mit Dichloromethan extrahiert. Dichloromethan wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, und dem Rückstand wurde Ethanol zugegeben, wonach Kristalle ausfielen. Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und mit Ethanol gewaschen, wonach 1-(3-Methoxy-2-nitro-6-methylpyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin (0,4 g) erhalten wurde; Schmp. 177- 181°C.

Beispiel 3

5



(Verbindung Nr. 11)

10

2,2,2-Trifluoroethanol (3,6 g) wurde in Toluol (20 ml) gelöst, und Natriumhydrid (0,7 g) wurde zur Herstellung des Natriumsalzes von 2,2,2-Trifluoroethanol hinzugefügt. Dann wurden 3 g 1-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-
 15 (nitromethylen)imidazolidin (die in der JP-Patentanmeldung 132 943/1984 beschriebene Verbindung) hinzugegeben, und die Mischung wurde 8 h auf 80°C erhitzt. Das Toluol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, und der Rückstand wurde in 20 ml Eiswasser gegossen und
 20 dann neutralisiert. Die wäßrige Lösung wurde mit Dichloromethan extrahiert, und der Extrakt wurde durch Silicagel-Säulenchromatographie gereinigt, wonach
 1-(2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin erhalten wurde; Schmp. 132-
 25 135°C.

Die nachstehende Tabelle 1 zeigt Beispiele für die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung, die nach der Methode von Beispiel 1,
 30 2 oder 3 hergestellt wurden.

Tabelle 1

5

10

Verbin- dung Nr.	m	n	R	Bindungs- position am Pyridin- Ring	X _l mit Bindungs- position am Pyri- din-Ring	
3	2	0	H	5-	2-OCH ₂ F	
4	2	0	H	5-	2-OCHF ₂	
5	2	0	H	5-	2-OCF ₃	
6	3	0	H	5-	2-OCP ₃	
7	2	0	-CH ₃	5-	2-OCF ₃	
8	3	0	H	5-	2-OCH ₂ CH ₂ F	
9	2	0	H	5-	2-OCH ₂ CH ₂ Cl	
10	2	0	H	5-	2-OCH ₂ CH ₂ Br	
12	3	0	H	5-	2-OCH ₂ CF ₃	
13	2	0	H	5-	2-CCF ₂ CHF ₂	
14	2	0	H	5-	2-OCH(CF ₃) ₂	
15	3	0	H	5-	2-SCF ₃	
16	2	0	H	5-	2-SCF ₃	
17	2	1	H	5-	2-SCH ₂ CF ₃	
18	2	0	H	2-	5-SCF ₃	
19	2	0	H	5-	2-SCH ₂ CH ₂ F	
20	2	0	H	5-	2-NO ₂	
21	2	0	H	5-	2-CN	
22	2	0	-CH ₃	5-	2-CN	
23	2	0	H	5-	2-OH	
24	3	0	H	5-	2-C(=O)-OCH ₃	

25

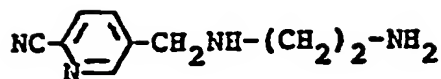
30

Schmp.
155-158°C

	Verbin- dung Nr.	m	n	R	Bindungs- position am Pyridin- Ring	X ₁ mit Bindungs- position am Pyri- din-Ring	
5	25	2	0	H	2-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 5-\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	Schmp. 156-159°C
	26	2	0	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	
	27	2	0	H	5-	$2-\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	
10	28	3	0	H	5-	$2-\text{CH}=\text{CCl}_2$	
	29	2	0	H	5-	$2-\text{CH}_2\equiv\text{CF}$	
	30	2	0	H	5-	$2-\text{CH}_2\text{F}$	
	31	2	0	H	5-	$2-\text{CHF}_2$	
	32	3	0	H	5-	$2-\text{CHF}_2$	
15	33	2	0	H	5-	$2-\text{CF}_3$	
	34	3	0	H	5-	$2-\text{CF}_3$	
	35	2	0	$-\text{CH}_3$	5-	$2-\text{CF}_3$	
	36	2	0	H	2-	$5-\text{CF}_3$	
20	37	2	0	H	5-	$2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	
	38	2	0	H	5-	$2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	
	39	2	0	H	5-	$2-\text{CH}_2\text{CF}_3$	
	40	2	0	H	5-	$2-\text{CF}_2\text{CHF}_2$	
	41	2	0	H	5-	$2-\text{CF}_2\text{CF}_3$	
25	42	2	1	H	5-	$2-\text{CF}_3$	
	43	2	0	H	5-	$2-\text{NH}_2$	
	44	2	0	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	
	45	2	0	H	5-	$2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
	46	2	0	H	5-	$2-\text{NHCCH}_3$	
30	47	3	0	H	2-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 5-\text{CF}_3 \end{array}$	
	48	2	0	H	5-	$2-\text{CClF}_2$	
	49	2	0	H	5-	$2-\text{CBrF}_2$	
	50	2	0	H	5-	$2-\text{SCN}$	

Beispiel 4

5

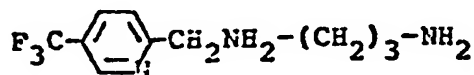


(Verbindung Nr. II-21)

Eine Lösung von 2-Cyano-5-pyridylmethylchlorid (4,6 g)
 10 in Acetonitril (20 ml) wurde tropfenweise bei 5°C bis
 10°C zu einer Lösung von Ethylendiamin (9 g) in Aceto-
 nitril (50 ml) hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde die
 Mischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Acetonitril
 15 und der Überschuß des Ethylendiamins wurden unter ver-
 mindertem Druck aus der Mischung abdestilliert. Der
 Rückstand wurde mit Dichloromethan versetzt, und der in
 Dichloromethan lösliche Anteil wurde isoliert. Das
 Dichloromethan wurde unter vermindertem Druck abdestil-
 liert, und flüchtige Stoffe wurden bei 50°C und
 20 1,33 mbar (1 mmHg) entfernt, wonach N-(2-Cyano-5-pyri-
 dylmethyl)ethylendiamin (4,5 g) als farbloses Öl erhal-
 ten wurde; n_D^{20} : 1,5718.

Beispiel 5

25



30

(Verbindung Nr. II-47)

5-Trifluoromethylpicolinaldehyd (3,5 g) wurde tropfen-
 weise bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Trimethy-
 lendiamin (7,4 g) in Benzol (70 ml) hinzugefügt. Nach

der Zugabe wurde die Mischung allmählich unter Rühren erhitzt und dann 2 h unter Rückfluß gehalten, wobei Wasser azeotrop entfernt wurde. Das Benzol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde
5 in Ethanol (100 ml) gelöst, und Natriumborhydrid (0,9 g) wurde nach und nach hinzugefügt, während die Lösung bei 10°C bis 15°C gerührt wurde. Die Mischung wurde dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt, und Ethanol wurde bei weniger als 30°C abdestilliert. Dem Rückstand
10 wurde Dichloromethan zugegeben, und der in Dichloromethan lösliche Anteil wurde isoliert. Das Dichloromethan wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, und flüchtige Stoffe wurden bei 1,33 mbar (1 mmHg) und weniger als 60°C entfernt, wonach N-(5-Trifluoromethyl-
15 2-pyridylmethyl)trimethylendiamin (3,5 g) als farbloses Öl erhalten wurde; n_D^{20} : 1,4651.

Tabelle 2 zeigt speziell Verbindungen der Formel (II), die nach den gleichen Methoden wie in Beispiel 4 oder 5
20 hergestellt wurden.

25

30

Tabelle 2

5

$$\text{X}_2 - \text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{CH}}} - (\text{CH}_2)_n \text{NH} - (\text{CH}_2)_m \text{NH}_2$$

10

Verbin- dung Nr.	m	n	R	Bindungs- position am Pyridin- Ring	X ₂ mit Bindungs- position am Pyri- dinring
II-1	3	0	H	5-	2-CN
II-2	2	0	H	6-	2-NO ₂ , 3-OCH ₃
II-3	2	0	H	5-	2-OCH ₂ F
II-4	2	0	H	5-	2-OCHF ₂
II-5	2	0	H	5-	2-OCF ₃
II-6	3	0	H	5-	2-OCF ₃
II-7	2	0	-CH ₃	5-	2-OCF ₃
II-8	3	0	H	5-	2-OCH ₂ CH ₂ F
II-9	2	0	H	5-	2-OCH ₂ CH ₂ Cl
II-10	2	0	H	5-	2-OCH ₂ CH ₂ Br
II-12	3	0	H	5-	2-OCH ₂ CF ₃
II-13	2	0	H	5-	2-OCF ₂ CHF ₂
II-14	2	0	H	5-	2-OCH $\begin{matrix} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{matrix}$
II-15	3	0	H	5-	2-SCF ₃
II-16	2	0	H	5-	2-SCF ₃
II-17	2	1	H	5-	2-SCH ₂ CF ₃
II-18	2	0	H	2-	5-SCF ₃
II-19	2	0	H	5-	2-SCH ₂ CH ₂ F
II-20	2	0	H	5-	2-NO ₂
II-22	2	0	-CH ₃	5-	2-CN
II-23	2	0	H	5-	2-OH
II-24	3	0	H	5-	2- $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_3$

15

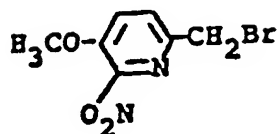
20

25

30

Tabelle 2 - Fortsetzung

	Verbin- dung Nr.	m	n	R	Bindungs- position am Pyridin- Ring	X ₂ mit Bindungs- position am Pyri- din-Ring	
5	II-25	2	0	H	2-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 5-\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	
10	II-26	2	0	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	
	II-27	2	0	H	5-	$2-\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	
	II-28	3	0	H	5-	$2-\text{CH}=\text{CCl}_2$	
	II-29	2	0	H	5-	$2-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CF}$	
	II-30	2	0	H	5-	$2-\text{CH}_2\text{F}$	
15	II-31	2	0	H	5-	$2-\text{CHF}_2$	
	II-32	3	0	H	5-	$2-\text{CHF}_2$	
	II-33	2	0	H	5-	$2-\text{CF}_2$	$n_D^{20} 1.4811$
	II-34	3	0	H	5-	$2-\text{CF}_3$	
	II-35	2	0	$-\text{CH}_3$	5-	$2-\text{CF}_3$	
20	II-36	2	0	H	2-	$5-\text{CF}_3$	
	II-37	2	0	H	5-	$2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	
	II-38	2	0	H	5-	$2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	
	II-39	2	0	H	5-	$2-\text{CH}_2\text{CF}_3$	
	II-40	2	0	H	5-	$2-\text{CF}_2\text{CHF}_2$	
25	II-41	2	0	H	5-	$2-\text{CF}_2\text{CF}_3$	
	II-42	2	1	H	5-	$2-\text{CF}_3$	
	II-43	2	0	H	5-	$2-\text{NH}_2$	
30	II-44	2	0	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	
	II-45	2	0	H	5-	$2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
	II-46	2	0	H		$2-\text{NHCCH}_3$	
	II-48	2	0	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2-\text{CClF}_2 \end{array}$	
	II-49	2	0	H	5-	$2-\text{CBrF}_2$	
	II-50	2	0	H	5-	$2-\text{SCN}$	

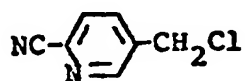
Beispiel 6

5

Eine katalytische Menge α, α' -Azobis(isobutyronitril) wurde zu 3-Methoxy-6-methyl-2-nitropyridin (beschrieben in Acta Chem. Scan. 23, Seiten 1791-1796) (7,1 g),
 10 N-Bromosuccinimid (7,1 g) und Kohlenstofftetrachlorid (80 ml) hinzugefügt, und die Mischung wurde 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurde die noch heiße Reaktionsmischung zur Abtrennung des unlöslichen Succinimids abgenutscht. Das Filtrat wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, worauf das unumgesetzte 3-Methoxy-6-methyl-2-nitropyridin sich in Form von Kristallen ab-
 15 schied. Die Kristalle wurden durch Filtration abgetrennt. Der Rückstand wurde konzentriert und dann im Vakuum destilliert, wonach 3-Methoxy-2-nitro-6-pyridylmethylbromid (2,1 g) erhalten wurde; Sdp. 128-
 20 131°C/0,8 mbar (0,6 mmHg).

Beispiel 7

25



2-Cyano-5-hydroxymethylpyridin (13,4 g) und Pyridin (8,7 g) wurden in Toluol (150 ml) gelöst, und eine
 30 Lösung von p-Toluolsulfonylchlorid (19,1 g) in Toluol (50 ml) wurde tropfenweise bei Raumtemperatur zu der Lösung hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde die Mischung allmählich erhitzt und 4 h bei 70°C bis 80°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht

wurde getrocknet. Das Toluol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde durch Silica-gel-Säulenchromatographie gereinigt, wonach 2-Cyano-5-pyridylmethylchlorid (7,7 g) in Form farbloser Kristalle erhalten wurde; Schmp. 45-47°C.

Beispiel 8



5-Methyl-2-trifluoromethylpyridin (siehe J. Org. Chem. 29, Seiten 569-571) (8,1 g) wurde in 50 ml Kohlenstoff-tetrachlorid gelöst, und N-Bromosuccinimid (8,9 g) sowie eine katalytische Menge Benzoylperoxid wurden zugegeben. Die Mischung wurde 7 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, und unlösliche Stoffe wurden durch Filtration gesammelt. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck konzentriert, und der Rückstand wurde durch Silicagel-Säulenchromatographie gereinigt, wonach 2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethylbromid (auch als 5-Bromomethyl-2-trifluoromethylpyridin bekannt) (7,3 g) erhalten wurde. Schmp. 36-37°C.

25

Biologische Tests:

Vergleichs-Verbindung A-1:



die in der DE-OS 25 14 402 beschriebene Verbindung. Diese Verbindung diente als Vergleichs-Verbindung in den folgenden Beispielen 9, 10 und 11.

Beispiel 9 (Biologischer Test)Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten
Nephotettix cincticeps:

5

Herstellung einer Test-Chemikalie:

Lösungsmittel:	3 Gew.-Teile	Xylol
Emulgator:	1 Gew.-Teil	Polyoxyethylen- alkylphenylether

10

Zur Herstellung eines geeigneten Test-Präparats wurde 1 Gew.-Teil der aktiven Verbindung mit der oben bezeichneten Menge Lösungsmittel, das die oben angegebene Menge Emulgator enthielt, vermischt, und die Mischung wurde mit Wasser auf eine vorher festgesetzte Konzentration verdünnt.

15

Test-Verfahren:

Auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfe von 12 cm Durchmesser gepflanzt waren, wurden pro Topf 10 ml der mit Wasser verdünnten, eine vorbestimmte Konzentration jeder der aktiven Verbindungen aufweisenden Lösungen, die wie oben angegeben hergestellt wurden, gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über die Reispflanzen wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, unter dem 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von Nephotettix cincticeps, die gegen Organophosphor-Insektizide resistent waren, ausgesetzt wurden. Die Töpfe wurden jeweils in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt, und 2 Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt und das Vernichtungsverhältnis berechnet.

20

25

30

In diesem Test zeigten beispielsweise die folgenden Verbindungen aus den Herstellungsbeispielen eine überlegene Wirkung im Vergleich zum Stand der Technik: Verbindungen Nr. 1 und Nr. 11.

5

Beispiel 10 (Biologischer Test)

Test an Laternenträgern

10 Test-Verfahren:

Eine mit Wasser verdünnte, eine vorbestimmte Wirkstoff-Konzentration aufweisende Lösung, die wie in Beispiel 9 hergestellt worden war, wurde in einer Menge von 10 ml pro Topf auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe gesprüht, die in Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen
15 worden waren. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über jeden Topf wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt. 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von Nilaparvata lugens
20 Stael eines Stammes, der Resistenz gegen Organophosphor-Chemikalien zeigte, wurden unter jedem Drahtkorb ausgesetzt. Die Töpfe wurden jeweils in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt, und 2 Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt. Das Vernichtungsverhältnis wurde berechnet.
25

In der gleichen Weise wurde das Vernichtungsverhältnis berechnet für Sogatella furcifera Horvath und organophosphorresistente Laodelphax striatellus Fallén.

30

In diesem Test zeigten beispielsweise die folgenden Verbindungen aus den Herstellungsbeispielen eine überlegene Wirkung im Vergleich zum Stand der Technik: Verbindungen Nr. 1, 11, 12, 21 und 33.

Beispiel 11 (Biologischer Test)

Test mit gegen Organophosphor- und Carbamat-Chemikalien
resistentem Myzus persicae (grüne Pfirsichblattlaus):

5

Test-Verfahren:

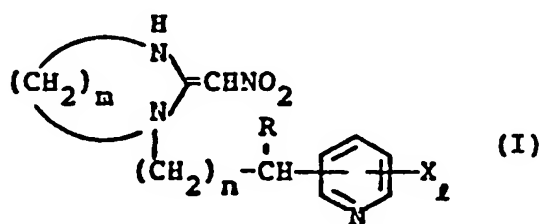
Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse, die gegen Organo-
phosphor-Chemikalien und Carbamat-Chemikalien resistent
waren, wurden auf Setzlingen von Eierfrüchten (schwar-
zen länglichen Auberginen) von etwa 20 cm Höhe ausge-
setzt, die in unglasierten Töpfen mit einem Durchmesser
von 15 cm gezogen worden waren (etwa 200 Blattläuse pro
Setzling). Einen Tag nach dem Aussetzen wurde eine wie
in Beispiel 9 hergestellte wäßrige Verdünnung jeder der
aktiven Verbindungen mit einer vorher festgelegten
Konzentration in genügender Menge mit Hilfe einer
Spritzpistole auf die Pflanzen aufgesprüht. Nach dem
Sprühen wurden die Töpfe in einem Gewächshaus bei 28°C
stehen gelassen. 24 Stunden nach dem Sprühen wurde das
Vernichtungsverhältnis berechnet. Für jede Verbindung
wurde der Test als Doppelbestimmung durchgeführt.

In diesem Test zeigten beispielsweise die nachstehend
bezeichneten Verbindungen aus den Herstellungsbeispielen
eine überlegene Wirkung im Vergleich zum Stand der
Technik: Verbindungen Nr. 11, Nr. 12 und Nr. 13.

Die Beispiele 9, 10 und 11 stellen typische Beispiele
für insektizide Anwendungen dar, und die in ihnen
gezeigten Verbindungen sind typische Beispiele. Es ist
jedoch ausdrücklich festzustellen, daß die Erfindung
nicht allein auf diese Beispiele beschränkt ist.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Nitromethylen-Derivate der Formel (I)



in der

- R ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,
- X eine Halogenoalkyl-, Halogenoalkoxy-, Halogenoalkylthio-, Halogenoalkylsulfinyl-, Halogenoalkylsulfonyl-, Nitro-, Cyano-, Thiocyanato-, Halogenoalkenyl-, Halogenoalkinyl-, Hydroxyl-, Alkoxycarbonyl-, Amino-, Acyl-, Dialkylamino-, Acylamino- oder Alkoxy-Gruppe bezeichnet,
- l 1, 2 oder 3 bezeichnet, mit der Maßgabe, daß wenn l 1 ist, X nicht eine Alkoxy-Gruppe bezeichnet, und wenn l 2 oder 3 ist, nicht alle Substituenten X eine Alkoxy-Gruppe bezeichnen,
- m 2, 3 oder 4 bezeichnet und
- n 0 oder 1 bezeichnet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- R ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen ist,
- X eine durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte C_1-C_4 -Alkyl-Gruppe, eine durch Fluor und/oder Chlor substituierte C_1-C_4 -Alkoxy-Gruppe, eine durch Fluor und/oder Chlor substituierte C_1-C_4 -Alkylthio-Gruppe, eine durch Fluor und/oder Chlor substituierte C_1-C_4 -Alkylsulfinyl-Gruppe, eine durch Fluor und/oder Chlor substituierte C_1-C_4 -Alkylsulfonyl-Gruppe, eine Nitro-Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine Thiocyanato-Gruppe, eine durch Fluor und/oder Chlor substituierte C_2-C_3 -Alkenyl-Gruppe, eine durch Fluor und/oder Chlor substituierte C_2-C_3 -Alkinyl-Gruppe, eine Hydroxyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe mit C_1-C_2 -Alkyl, eine Amino-Gruppe, eine Acetyl-Gruppe, eine Dialkyl-amino-Gruppe mit C_1-C_2 -Alkyl, eine Acetamid-Gruppe oder eine Methoxy-Gruppe ist,
- ℓ 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn ℓ 1 ist, X nicht eine Methoxy-Gruppe bezeichnet, und wenn ℓ 2 ist, nicht alle Substituenten X eine Methoxy-Gruppe bezeichnen,
- m 2 oder 3 ist und
- n 0 ist.

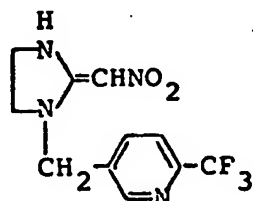
3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- R ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe ist,
- X eine durch Fluor substituierte C_1-C_2 -Alkyl-Gruppe, eine durch Fluor substituierte C_1-C_2 -Alkoxy-Gruppe, eine durch Fluor substituierte C_1-C_2 -Alkylthio-Gruppe, eine durch Fluor substituierte C_1-C_2 -

Alkylsulfinyl-Gruppe, eine durch Fluor substituierte C_1-C_2 -Alkylsulfonyl-Gruppe, eine Nitro-Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine Thiocyanato-Gruppe, eine durch Chlor substituierte Vinyl-Gruppe, eine durch Fluor substituierte Propargyl-Gruppe, eine Hydroxyl-Gruppe, eine Methoxycarbonyl-Gruppe, eine Amino-Gruppe, eine Acetyl-Gruppe, eine Dimethylamino-Gruppe oder eine Acetamid-Gruppe ist,

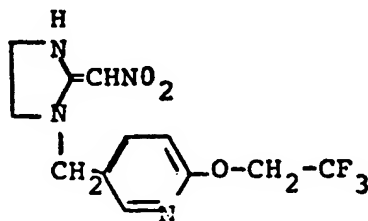
- ℓ 1 oder 2 ist,
 m 2 oder 3 ist und
 n 0 ist.

4. Verbindungen nach Ansprüchen 1 bis 3, ausgewählt aus 1-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der Formel

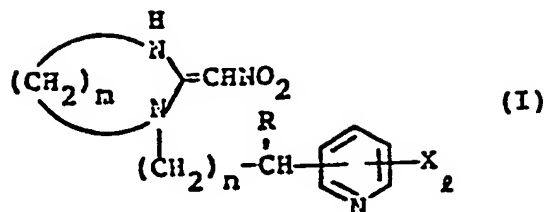


und

- 1-[2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-5-pyridylmethyl]-2-(nitromethylen)imidazolidin der Formel

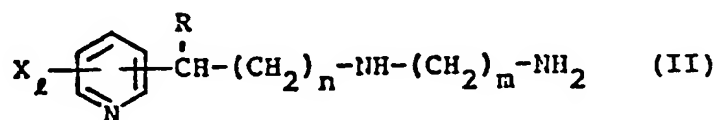


5. Verfahren zur Herstellung von Nitromethylen-Derivaten der Formel (I)



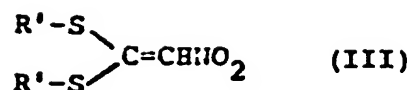
in der

- R ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,
- X eine Halogenoalkyl-, Halogenoalkoxy-, Halogenoalkylthio-, Halogenoalkylsulfinyl-, Halogenoalkylsulfonyl-, Nitro-, Cyano-, Thiocyanato-, Halogenoalkenyl-, Halogenoalkinyl-, Hydroxyl-, Alkoxy-carbonyl-, Amino-, Acyl-, Dialkylamino-, Acylamino- oder Alkoxy-Gruppe bezeichnet,
- l 1, 2 oder 3 bezeichnet, mit der Maßgabe, daß wenn l 1 ist, X nicht eine Alkoxy-Gruppe bezeichnet, und wenn l 2 oder 3 ist, nicht alle Substituenten X eine Alkoxy-Gruppe bezeichnen,
- m 2, 3 oder 4 bezeichnet und
- n 0 oder 1 bezeichnet,
- dadurch gekennzeichnet, daß
- die Verbindungen der Formel (II)



in der R, X, l , m und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit den Verbindungen der Formel

(III)

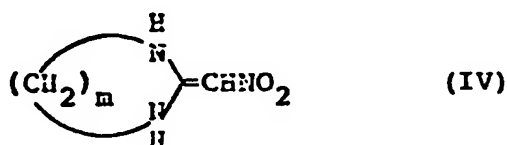


in der

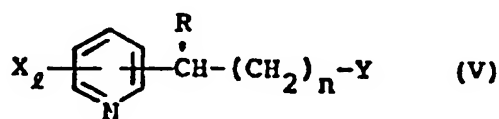
R' eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe bezeichnet oder die beiden Gruppe R' zusammengekommen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens zwei Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und zusammen mit den ihnen benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können,

in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden, oder

die Verbindungen der Formel (IV)



in der m die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen hat, mit den Verbindungen der Formel (V)



in der

R, X, l und n die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben und

Y ein Halogen-Atom oder eine Gruppe der Formel -OSO₂R" bezeichnet, worin R" für eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Aryl-Gruppe steht,

in Gegenwart inerter Lösungsmittel, gegebenenfalls in Anwesenheit von Basen, umgesetzt werden.

6. Insektizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eines der Nitromethylen-Derivate der Formel (I) enthalten.
7. Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitromethylen-Derivate der Formel (I) auf die schädlichen Insekten und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
8. Verwendung von Nitromethylen-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Schadinsekten.
9. Verfahren zur Herstellung von insektiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß Nitromethylen-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder grenzflächenaktiven Mitteln vermischt werden.